

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—69291

⑤ Int. Cl.³
C 25 D 11/02

識別記号

庁内整理番号
7178—4K

④ 公開 昭和55年(1980)5月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 弁金属類の陽極酸化皮膜の形成法

① 特 願 昭53—142628

② 出 願 昭53(1978)11月17日

⑦ 発 明 者 田村徹

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑧ 発 明 者 望月秀晃

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑦ 発 明 者 近藤滋

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

① 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

⑧ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

弁金属類の陽極酸化皮膜の形成法

2、特許請求の範囲

(1) 弁金属を有機溶剤に溶解した金属アルコキシド類の稀薄溶液中に浸漬してから乾燥させ、その後沸騰水中に浸漬して、前記弁金属の表面に金属アルコキシド類の加水分解物層を形成し、さらに熱処理してから、化成用電解液を用いて弁金属陽極酸化皮膜を得ることを特徴とする弁金属類の陽極酸化皮膜の形成法。

(2) 有機溶剤に溶解させる金属アルコキシド類としてチタンエトオキサイド、チタンノープトキサイド、チタンイソブトキサイド、チタンノープロポキサイド、チタンイソブプロポキサイド、ニオブペンタエトキサイド、およびタンタリウムエトオキサイドのうちの1種または2種以上を使用することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の弁金属類の陽極酸化皮膜の形成法。

(3) 金属アルコキシド溶液の濃度が1～10%の

範囲にあり、その有機溶剤がエチルアルコール、プロピルアルコール、トルエン、ヘキサン、およびキシレンのうちの1種または2種以上で構成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の弁金属類の陽極酸化皮膜の形成法。

3、発明の詳細な説明

本発明は弁金属類の陽極酸化皮膜の形成法に関するものである。

弁金属類の陽極化成性は純度に比例し、高純度のものほど化成性が良好であり、化成皮膜も緻密でそれだけ耐食性と電気性に優れた、陽極化成皮膜が得られることは、従来からよく知られている。

本発明は、たとえ純度の低い弁金属であっても、高純度の弁金属と同程度の化成性と化成皮膜特性を得ることのできる方法を提供しようとするものであり、弁金属の表面の純度が直接電気特性に係する電解コンデンサを製造するにあたって本発明の方法を適用することはきわめて有用である。

たとえば、アルミニウム電解コンデンサを製造

3ページ
 するに際して、通常、電極用アルミニウム箔をエッチング処理して実効表面積を増大させた後、無孔性の酸化皮膜を形成するための硼酸-硼酸アンモニウムや硼砂などを混合して水溶液とした化成用電解液中に浸漬し、直流電圧化成して、陽極電極箔を作製している。たとえば75V、500mA一定に設定した直流定電圧定電流電源を用いて化成を行なった場合、時間の経過とともに電圧、電流は図に示すように変化していずれも一定値に近づく。しかし、化成しようとするアルミニウム箔の純度が低い場合には、化成時間 t_1 がいちぢるしく長くなるだけでなく、電流 i_R も大きくなる。さらに具体的には、99.8%純度のアルミニウムと99.99%純度のアルミニウム箔の場合では、前者では化成時間14分30秒を要するのに対して、後者では9分30秒しか要しない。また、 i_R は前者の場合45mAであり、後者の場合には8.5mAとなり、アルミニウム箔の純度が高いものほど、その化成性が良好で漏洩電流の小さな酸化皮膜が得られる。

5ページ
 間程度煮沸してから、400℃で3分間焼成し、さらに化成処理をする。この場合、金属アルコキンド類の濃度は1~10%のものが適当で、有機溶剤にはエチルアルコール、プロピルアルコール、トルエン、ヘキサン、キシレン、さらにはそれらの混合物を使用することができる。なお、金属アルコキンド類としては、チタンエトオキサイド、チタンローブトキサイド、チタンイソブトキサイド、チタンローブロボキサイド、チタンイソブロボキサイド、ニオブペンタエトキサイド、タンタリウムエトキサイド、さらにはそれらの2種以上を使用することができる。

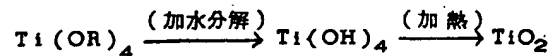
この方法は、アルミニウム電解コンデンサの製造だけでなく、タンタルコンデンサやチタンコンデンサの製造に適用して、効果のあるものである。

以下、実施例と比較例を対比させて説明する。

〔比較例〕

5gのアジピン酸を1000mlの水に溶解し、さらにこの溶液にアンモニア水を加えてpH6に調整して、化成用電解液を得た。この化成液を60

本発明は、低純度の弁金属にあるこれらの欠点を除き、たとえば現用の弁金属ほど高純度でなくても化成性が良好で、電解コンデンサの陽極に使用して漏洩電流の小さい酸化皮膜を形成することのできる陽極化成処理を実現したものである。具体的には、弁金属の陽極化成処理前に、それを金属アルコキンドたとえばチタンアルコキンドの稀薄溶液中に浸漬した後乾燥し、その後、沸騰水中に浸漬して弁金属の表面に金属アルコキンド類の加水分解生成物層を形成し、熱処理してから通常の陽極化成をする。この場合、弁金属の表面で起こる主たる反応は次のとおりと考えられる。



したがって、この処理により、弁金属の表面は、チタンアルコキンドの分解生成によるきわめて純度の高い酸化チタンで被覆されることになる。より具体的には、たとえばアルミニウム箔を1~10%の濃度のチタンアルコキンド溶液に浸漬した後、空気中で風乾し、さらに沸騰水中に投入して3分

6ページ
 60℃の温度に保ち、これにエッチング処理して得た見かけの表面積2×5cm²の低純度アルミニウム箔を浸漬し、5×15cm²の白金板を対極として73V、500mAに調整した定電圧、定電流装置を用いて化成処理した。その結果、化成時間 t_1 は14分30秒、漏洩電流 i_R は45mAであった。このとき使用した低純度アルミニウム箔の蛍光X線分析結果は、アルミニウムが99.29%、銅が0.34%、鉄が0.32%、シリコンが0.05%であった。

〔実施例〕

比較例と同じ低純度アルミニウム箔を2%のチタンブトキサイドのトルエン溶液中に1~2秒間浸漬した後、空気中で風乾した。その後、95℃の温度に調整した温水中に3分間浸漬すると、アルミニウム箔表面から烈しく泡立ちながら、次の分解が認められた。

$\text{Ti(OC}_4\text{H}_9)_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ それから、これを空気中において400℃で3分間焼成してアルミニウム箔の前処理を完了した。このように

して得たアルミニウム箔を比較例と同じ化成条件で化成したところ、化成時間 t_1 が5分間、漏洩電流 i_R が7 mA という結果を得た。

これから明らかなように、本発明の方法によれば化成時間がほぼ3分の1と大巾に短縮されるだけでなく、化成処理したアルミニウム箔の漏洩電流も9分の1といちぢるしく減少している。さらに、比較のために、比較例と同じ化成液中に、見かけの表面積 $2 \times 5 \text{ cm}$ のエッチング処理した高純度アルミニウム箔（純度 99.994%）を浸漬し、 $5 \times 15 \text{ cm}$ の白金板を対極として73V、500 mAに調整した定電圧、定電流装置を用いて化成処理した。それにより、化成時間 t_1 が9分30秒、漏洩電流 i_R が8.5 mA という結果を得た。これと実施例の結果とを対比してみても、本発明の方法がいかに効果のあるものであるかがわかる。

実施例、比較例のいずれについても説明を簡単にするために1回目化成後の漏洩電流を示したが、実際のコンデンサ用箔については適当に化成を中断しながら、化成と熱処理を数回繰り返して逐次

小さな漏洩電流の化成箔に仕上げて行く。この場合においても、前述の有意差についてはまったく異なるものではない。

4、図面の簡単な説明

図はアルミニウム箔の化成時間と、化成電圧、漏洩電流との関係の一例を示す。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

